

XP-002441276

(C) WPI / Thomson

AN - 1994-307700 [38]
AP - JP19930044520 19930208; [Previous Publ JP6234890 A 00000000]
PR - JP19930044520 19930208
TI - Highly crystalline polyethylene resin composition - comprises polyethylene resin and amide cpd(s), i.e. poly:carboxylic acid amide
IW - HIGH CRYSTAL POLYETHYLENE RESIN COMPOSITION COMPRISE AMIDE COMPOUND POLY CARBOXYLIC ACID
IN - IKEDA N; KAWAHARA Y; KITAGAWA H; MIZOGUCHI K; SADAMITSU K; YANA Y; YOSHIMURA M
PA - (SHIV) NEW JAPAN CHEM CO LTD
PN - JP6234890 A 19940823 DW199438
JP3401818B2 B2 20030428 DW200330
PD - 1994-08-23
IC - C08L23/04, C08K5/20
DC - A17 A60 E19
AB - A polyethylene resin composition comprising a polyethylene resin and amide compound(s) selected from a polycarboxylic acid amide cpd. of formula (1), a polyamine amide cpd. of formula (2), and a polyamino acid amide cpd. of formula (3) [R₁ = 1-24C aliphatic, alicyclic, or aromatic carboxylic acid residue; R₂ = 1-18C alkyl group, 3-12C cycloalkyl group, phenyl group, naphthyl group, anthryl group, (i), (ii), (iii) and (iv); m = integer of 2-6. (R₃, R₄, R₆, R₈ = 1-16 C alkyl, cycloalkyl, phenyl, alkoxyl or nitro group, or halogen atom, R₄, R₇ = 1-4C alkylene group; n,p = integer of 1-5; o,q = integer of 0-5)]; [R₉ = 1-28C alicyclic or aromatic residue; R₁₀ = same as R₂ of (1)]. r = 2 or 6. [R₁₁ = 1-15C aliphatic or aromatic residue; s,t = integer of 1-5. 2 not more than s+t not more than 6. R₁₂,R₁₃ = same as R₂ of (1)].
The polyethylene resin is, e.g. a low density polyethylene(LDPE). The polycarboxylic acid amide compound is, e.g. adipic acid dicyclohexylamide (PCCA-1). The polyamine amide compound is, e.g. N,N'-bis(n-meptanoyl)-1,4-diamino cyclohexane(PAAC-1). The polyamino acid amide compound is, e.g. N-benzoyl-glutamic acid dianilide.

- USE/ADVANTAGE :

The polyethylene resin composition is used for household articles, car parts, and other industrial parts. It has a high crystallinity, mouldability, stiffness and transparency.

In an example, a resin composition comprising 100 pts.wt. of LDPE and 0.2 pts.wt. of PCCA-1 had a crystallisation temp. of 115 deg.C. A resin composition comprising 100 pts.wt. of LDPE and 0.2 pts.wt. of PAAC-1 had a crystalline temp. of 113 deg.C.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234890

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51) Int.Cl.
C 08 L 23/04
C 08 K 5/20

識別記号 K E W
府内整理番号 7107-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-44520

(22)出願日 平成5年(1993)2月8日

(71)出願人 000191250
新日本理化株式会社
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
(72)発明者 池田 直紀
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内
(72)発明者 梁 吉孝
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内
(72)発明者 川原 康行
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 結晶性が大幅に改善された新規有用なポリエチレン系樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリエチレン系樹脂、並びにポリカルボン酸系アミド化合物、ポリアミン系アミド化合物又はポリアミノ酸系アミド化合物より選ばれる1種又は2種以上のアミド化合物を含有する。

(2)

特開平6-234890

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレン系樹脂、並びに一般式

(1) で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般

式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般

式(3)で表されるポリアミノ酸系アミド化合物よりな*

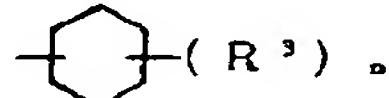
*る群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とするポリエチレン系樹脂組成物。

【化1】



(1)

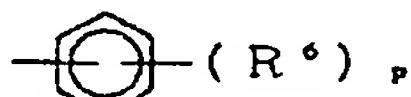
[式中、R¹は炭素数1～24の飽和又は不飽和の脂肪 10※炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、炭素数1～18の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、※
炭素数1～18の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキル基、※
【化2】]



★ ★ 【化3】



☆ ☆ 【化4】



◆ ◆ 【化5】



又は

で示される基を表す。mは2～6の整数を示す。R³、
R⁵、R⁶、R⁸は同一又は異なって、炭素数1～18の
アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルコキ
シル基、エステル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表 *

*す。R⁴、R⁷は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状の
アルキレン基を表す。n、pは夫々1～5の整数を示
す。o、qは夫々0～5の整数を示す。】
【化6】



(2)

[式中、R⁹は炭素数1～28の脂環族又は芳香族のアミン残基(但し、キシリレンジアミン残基を除く)を表す。rは2～6の整数を示す。R¹⁰は一般式(1)におけるR²と同義である。]
【化7】



(3)

[式中、R¹¹は炭素数1～15の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のアミノ酸残基を表す。s、tは夫々1～5の整数を示す(但し、s+tは2以上、6以

下である。)。R¹²、R¹³は夫々一般式(1)におけるR²と同義であって、同一又は異なっていてもよい。]
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性の改善されたポリエチレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンは、電気的性質、機械的性質、加工性等に優れ、かつ安価なため、射出成形、中空成形、フィルム、シート、パイプ、電線被覆、圧縮成形等の素材として、様々な分野に応用されている。

【0003】当該樹脂には近年、その用途、需要の拡大に伴い、更に高い性能、特殊な性能が要求されつつある。かかる性能として、具体的には強度、透明性、高速加工性等が挙げられる。

【0004】上記性能の改善方法として、これまで結晶性の改良に関する種々の試みが行われてきた。例えば、カルボン酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属塩、芳香族リン酸の金属塩、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩や金属塩、ソルビトール誘導体等の樹脂改質剤を添加する方法が知られている。

【0005】しかし、これらの化合物は、改質効果が不十分であったり、樹脂改質剤そのものの耐熱性が低く、
更には樹脂の劣化を促進する等の問題点を有しており、*

* 尚、改善の余地が認められる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の樹脂改質剤の問題点を解消し、結晶性のより向上した新規有用なポリエチレン組成物を提案することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリエチレンに対し、特定の構造を有するアミド系化合物を配合することにより所期の効果が得られることを見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明に係るポリエチレン系樹脂組成物は、ポリエチレン系樹脂、並びに一般式(1)で表されるポリカルボン酸系アミド化合物、一般式(2)で表されるポリアミン系アミド化合物及び一般式(3)で表されるポリアミノ酸系アミド化合物よりなる群から選ばれる1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とする。

【0009】

【化8】

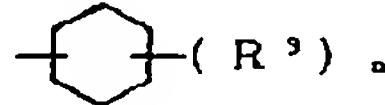
 $R^1 - (CONHR^2)_m$

(1)

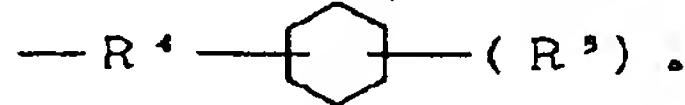
〔式中、R¹は炭素数1～24の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のカルボン酸残基を表す。R²は同一又は異なって、炭素数1～18の直鎖状或いは分岐※

※鎖状のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、

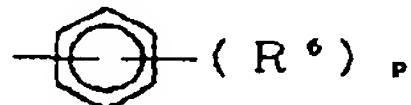
【化9】



★ ★ 【化10】



☆ ☆ 【化11】



◆ ◆ 【化12】



又は

で示される基を表す。mは2～6の整数を示す。R³、R⁶、R⁷、R⁸は同一又は異なって、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルコキ

シリ基、エステル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。R⁴、R⁵は炭素数1～4の直鎖状或いは分岐鎖状のアルキレン基を表す。n、pは夫々1～5の整数を示

(4)

特開平6-234890

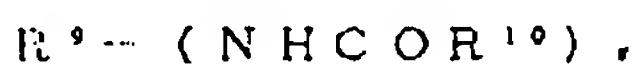
5

す。o、qは夫々0～5の整数を示す。】
【0010】

6

*【化13】

*



(2)

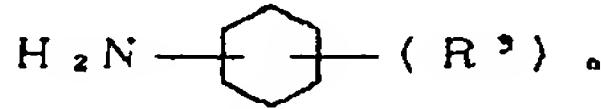
[式中、R^oは炭素数1～28の脂環族又は芳香族のアミン残基(但し、キシリレンジアミン残基を除く)を表す。rは2～6の整数を示す。R¹⁰は一般式(1)におよびけるR²と同義である。]【0011】
【化14】



(3)

[式中、R¹¹は炭素数1～15の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環族又は芳香族のアミノ酸残基を表す。s、tは夫々1～5の整数を示す(但し、s+tは2以上、6以下である)。R¹²、R¹³は夫々一般式(1)における★

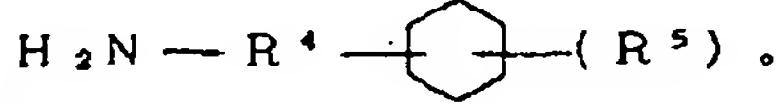
★R²と同義であって、同一又は異なっていてもよい。】
【0012】一般式(1)で示されるアミド系化合物は、一般式(1a)
【化15】



(4)

[式中、R¹及びkは前記と同義である。]で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリカルボン酸又はそ☆

☆これらの無水物と一般式(1b)
【化16】



(5)

[式中、R²は前記と同義である。]で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0013】脂肪族ポリカルボン酸としては、マロン酸、ジフェニルマロン酸、コハク酸、フェニルコハク酸、ジフェニルコハク酸、グルタル酸、3, 3-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12-ドデカン二酸、1, 14-テトラデカン二酸、1, 18-オクタデカン二酸、クエン酸、メタントリカルボン酸、トリカルパリル酸、プロペントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、エタンテトラカルボン酸、プロパンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸(特に1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、以下「B T C」と略記する)、ドデカントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス(β-アミノエチルエーテル)N, N, N', N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸、1, 3-ジアミノプロパン-2-

オール-N, N, N', N'-四酢酸、1, 2-ジアミノブラン-N, N, N', N'-四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1, 6-ヘキサンジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

【0014】脂環族ポリカルボン酸は、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジ酢酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、5-（コハク酸）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(以下「S M S D」と略記する)、ビシクロ[2. 2. 2]オクター-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、5, 6, 9, 10-テトラカルボキシトリシクロ[6. 2. 2. 0^{2, 7}]ドデカ-2, 11-ジエン及びその低級アルキル置換体(例えば3位、8位、11位又は12位のメチル置換体)、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロヘキサカルボン酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2, 3-トリカルボン酸、3, 5, 6-トリカル

7

ルボキシノルボネー-2-酢酸、チオビス(ノルボネー-2, 3-ジカルボン酸)、ビシクロ[4. 2. 0]オクタン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸、1, 1'-ビシクロプロパン-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、1, 2-ビス(2, 3-ジメチル-2, 3-ジカルボキシクロブチル)エタン、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、トリシクロ[4. 2. 2. 0]-6]デカン-9-エン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸(以下「TDA」と略記する。)及びその低級アルキル置換体(例えば1位、5位、6位又は7位のメチル置換体)、2, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 13-オクタヒドロフェナントレン-3, 4, 5, 6-テトラカルボン酸等が例示される。

【0015】芳香族ポリカルボン酸としては、p-フェニレン二酢酸、p-フェニレンジエタン酸、フタル酸、4-tert-ブチルフタル酸、イソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、テレフタル酸、1, 8-ナフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビナフチルジカルボン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)メタン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、3, 3'-スルホニルジ安息香酸、4, 4'-スルホニルジ安息香酸、3, 3'-オキシジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、3, 3'-カルボニルジ安息香酸、4, 4'-カルボニルジ安息香酸、3, 3'-チオジ安息香酸、4, 4'-チオジ安息香酸、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)ジ安息香酸、4, 4'-イソフタロイルジ*

8

*安息香酸、4, 4'-テレフタロイルジ安息香酸、ジチオサリチル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ベリレンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、4, 4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3, 3'-ジカルボキシル-N, N'-一四酢酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニンテトラカルボン酸、エチレングリコールートリメリット酸ジエステル、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリン-トリメリット酸トリエステル等が例示される。

【0016】脂肪族モノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n-アミルアミン、第3アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ペンタデシルアミン、オクタデシルアミン等が例示される。

【0017】脂環族モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン、アミノデカリン等の他、一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0018】

【化17】



(6)

[式中、R⁶は炭素数1~18のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルコキシル基、エステル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。nは1~5の整数を示す。]

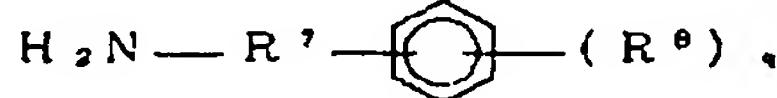
【0019】一般式(4)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、tert-ブチルシクロヘキシルアミン、n-ブチルシクロヘキシルアミン、イソブチルシクロヘキシルアミン、sec-ブチルシクロヘキシルアミン、n-アミルシクロヘキシルアミン、イソアミルシクロヘキシルアミン、sec-アミルシクロヘキシルアミン、tert-アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシ

ルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、ウンデシルシクロヘキシルアミン、ドデシルシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルシクロヘキシルアミン、フェニルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ-n-アミルシクロヘキシルアミン、ジ-tert-アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、ト

9

リエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ-*n*-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-*sec*-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ-*tert*-ブチルシクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミン、エトキシシクロヘキシルアミン、ブトキシシクロヘキシルアミン、ジメトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ-*n*-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-*sec*-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ-*tert*-ブトキシシクロヘキシルアミン、トリメトキシシクロヘキシルアミン、トリ-*n*-ブトキシ*

10 【0020】
【化18】



(7)

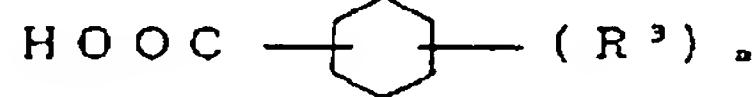
[式中、 R' は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。 R° は一般式(4)における R° と同義である。 n は0~5の整数を示す。]

【0021】一般式(5)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキシルメチルアミン、メチルシクロヘキシルメチルアミン、ジメチルシクロヘキシルメチルアミン、トリメチルシクロヘキシルメチルアミン、メトキシシクロヘキシルメチルアミン、エトキシシクロヘキシルメチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルメチルアミン、クロロシクロヘキシルメチルアミン、ジクロロシクロヘキシルメチルアミン、 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

*クロヘキシルエチルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、クロロシクロヘキシルエチルアミン、 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミン、メチルシクロヘキシルプロピルアミン等が例示される。

【0022】芳香族モノアミンとしては、アニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアントラセンの他に、一般式(6)又は一般式(7)で表される化合物が挙げられる。

【化19】



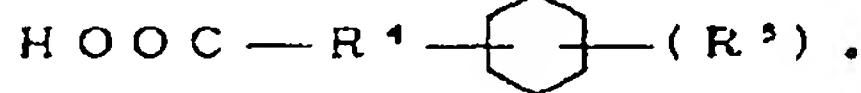
(8)

[式中、 R° は一般式(4)における R° と同義である。 n は1~5の整数を示す。]

【0023】一般式(6)で表される芳香族モノアミンとしては、トルイジン、エチルアニリン、プロピルアニリン、クミジン、*tert*-ブチルアニリン、*n*-ブチルアニリン、イソブチルアニリン、*sec*-ブチルアニリン、*n*-アミルアニリン、イソアミルアニリン、*sec*-アミルアニリン、*tert*-アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、オクチルアニリン、ノニルアニリン、デシルアニリン、ウンデシルアニリン、ドデシルアニリン、シクロヘキシルアニリン、アミノジフェニル、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ-*n*-ブチルアニリン、ジ-*sec*-ブチルアニリン、ジ-*tert*-ブチル★

★アニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、トリ-*tert*-ブチルアニリン、アニシン、エトキシアニリン、ブトキシアニリン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、トリメトキシアニリン、トリ-*n*-ブトキシアニリン、クロロアニリン、ジクロロアニリン、トリクロロアニリン、プロモアニリン、ジプロモアニリン、トリプロモアニリン、ニトロアニリン、ジニトロアニリン、アミノ安息香酸メチルエステル、アミノ安息香酸エチルエステル、アミノ安息香酸プロピルエステル、アミノ安息香酸イソプロピルエステル、アミノ安息香酸ブチルエステル、アミノ安息香酸イソブチルエステル等が例示される。

【0024】
【化20】



(9)

[式中、 R' は一般式(5)における R' と同義である。50 R° は一般式(4)における R° と同義である。 n は0~

5の整数を示す。】

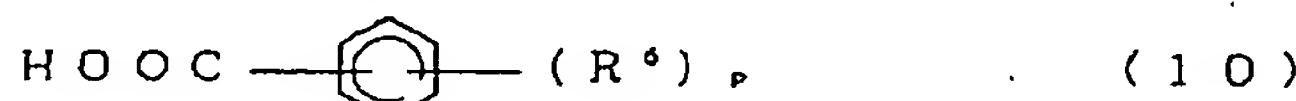
【0025】一般式(7)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリメチルベンジルアミン、メトキシベンジルアミン、エトキシベンジルアミン、ジメトキシベンジルアミン、クロロベンジルアミン、ジクロロベンジルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、メトキシフェニルエチルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、クロロフェニルエチルアミン、ジクロロフェニルエチルアミン、 α -フェニルプロピルアミン、 β -フェニルプロピルアミン、 γ -フェニルプロピルアミン等が例示される。

【0026】一般式(1)で表されるアミド系化合物の*

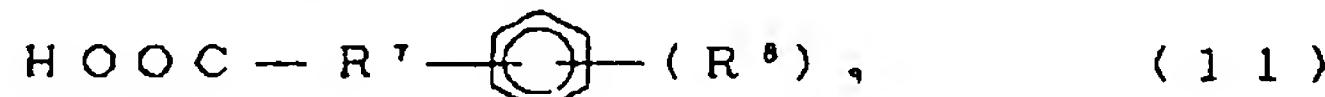
*うち、より効果の高い化合物として、アジピン酸ジシクロヘキシリルアミド、アジピン酸ビス(2,6-ジメチルアニリド)、アジピン酸ビス(1-ナフチルアミド)、スペリン酸ビス(2,4,6-トリメチルアニリド)、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ビス(n -オクチルアミド)、BTCテトラシクロベンチルアミド、BTCテトラシクロヘキシリルアミド、BTCテトラ(2-メチルシクロヘキシリルアミド)、SMSDテトラシクロヘキシリルアミド、TDAテトラシクロヘキシリルアミド、TDAテトラ(2-メチルシクロヘキシリルアミド)等が例示される。

【0027】一般式(2)で示されるポリアミン系アミド化合物は、下記一般式(2a)

【化21】



【式中、 R° 及び p は前記と同義である。】で表される ※【化22】
脂環族若しくは芳香族のポリアミンと一般式(2b) ※20



【式中、 R'° は前記と同義である。】で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0028】脂環族ポリアミンとしては、1,2-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソフォロジアミン、メンセンジアミン、メラミン、2,4,6-トリアミノピリミジン、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4-トリアミノシクロヘキサン、1,2,4,5-テトラアミノシクロヘキサン等が例示される。

【0029】芳香族ポリアミンとしては、 α -フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、4,5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメチレンジアミン、2,3-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノピリジン、

1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、9,10-ジアミノフェナントレン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレンジ-0-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、4,4'-ジアミノ-1,2-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビベンジル、4,4'-ジアミノスチルベン、3,4'-ジアミノ-2,2-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-チオジアニリン、2,2'-ジチオジアニリン、4,4'-ジチオジアニリン、3,3'-ジアミノジフェニルスルфон、4,4'-ジアミノジフェニルスルфон、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、o-トリジンスルホン、2,7-ジアミノフルオレン、3,7-ジアミノ-2-メトキシフルオレン、ビス-p-アミノフェニルアニリン、1,3-ビス(4-アミノフェニルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミ

ノフェニルプロピル) ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ) ピフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル) フルオレン、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン、1, 2, 4-トリアミノベンゼン、バラローズアニリン、2, 4, 6-トリアミノフェノール、3, 3'-ジアミノベンジジン、トリス(4-アミノフェニル) メタン等が例示される。但し、キシリレンジアミンは所定の効果が得られないために除外する。

【0030】脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、ブロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、バルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸等が例示される。

【0031】脂環族モノカルボン酸としては、シクロブロバンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペニタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘプタンカルボン酸、メチルシクロヘキサンカルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸、メチルシクロヘプタンカルボン酸の他に、一般式(8)又は一般式(9)で表される化合物が挙げられる。

【0032】

【化19】【式中、R⁸は炭素数1~18のアルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルコキシル基、エステル基、ハロゲン原子又はニトロ基を表す。nは1~5の整数を示す。】

【0033】一般式(8)で表される脂環族モノカルボン酸としては、メチルシクロヘキサンカルボン酸、エチルシクロヘキサンカルボン酸、プロビルシクロヘキサンカルボン酸、ブチルシクロヘキサンカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサンカルボン酸、フェニルシクロヘキサンカルボン酸、クロロシクロヘキサンカルボン酸、ブロモシクロヘキサンカルボン酸、ジメチルシクロヘキサンカルボン酸、ジ-tert-ブチルシクロヘキサンカルボン酸、メトキシシクロヘキサンカルボン酸、エトキシシクロヘキサンカルボン酸、ニトロシクロヘキサンカルボン酸、ジメトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジエトキシシクロヘキサンカルボン酸、ジクロロシクロヘキサンカルボン酸、ジブロモシクロヘキサンカルボン酸、ジニトロシクロヘキサンカルボン酸、トリメチルシクロヘキサンカルボン酸、トリメトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリエトキシシクロヘキサンカルボン酸、トリブロモシクロヘキサンカルボン酸等が例示される。

【0034】

【化20】【式中、R⁴は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。R⁵は一般式(8)におけるR³と同義である。oは0~5の整数を示す。】

【0035】一般式(9)で表される脂環族モノカルボン酸としては、シクロヘキシル酢酸、メチルシクロヘキシル酢酸、メトキシシクロヘキシル酢酸、シクロヘキシルプロピオン酸、シクロヘキシル酪酸等が例示される。

【0036】芳香族モノカルボン酸としては、安息香酸、1-ナフト工酸、2-ナフト工酸、9-カルボキシアントラセンの他に、一般式(10)又は一般式(11)で表される化合物が挙げられる。

【0037】

【化21】【式中、R⁶は一般式(8)におけるR³と同義である。pは1~5の整数を示す。】

【0038】一般式(10)で表される芳香族モノカルボン酸としては、メチル安息香酸、エチル安息香酸、ブロビル安息香酸、ブチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ベンチル安息香酸、ヘキシル安息香酸、フェニル安息香酸、シクロヘキシル安息香酸、クロロ安息香酸、ブロモ安息香酸、メトキシ安息香酸、エトキシ安息香酸、ニトロ安息香酸、ジメチル安息香酸、ジ-tert-ブチル安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ジエトキシ安息香酸、ジクロロ安息香酸、ジブロモ安息香酸、ジニトロ安息香酸、トリメチル安息香酸、トリメトキシ安息香酸、トリエトキシ安息香酸、トリブロモ安息香酸等が例示される。

【0039】

【化22】【式中、R⁷は一般式(9)におけるR⁴と同義である。R⁸は一般式(8)におけるR³と同義である。qは0~5の整数を示す。】

【0040】一般式(11)で表される芳香族モノカルボン酸としては、フェニル酢酸、メチルフェニル酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェニルプロピオン酸、フェニル酪酸等が例示される。

【0041】一般式(2)で表されるアミド系化合物のうち、より効果の高い化合物として、N, N'-ビス(n-ヘプタノイル)-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ビス(4-メチルベンゾイル)-1, 4-ジアミノシクロヘキサンカルボニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジベンゾイル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等が例示される。

【0042】一般式(3)で示されるポリアミノ酸系アミド化合物は、下記一般式(3a)

【化27】【式中、R¹¹、q、r及びq+rは前記と同義である。】で表される脂肪族、脂環族若しくは芳香族のポリアミノ酸と一般式(3b)

【化28】【式中、R¹²は前記と同義である。】で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノアミン及び一般式(3c)

【化29】〔式中、R¹¹は前記と同義である。〕で表される1種若しくは2種以上の脂肪族、脂環族又は芳香族のモノカルボン酸とを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0043】脂肪族ポリアミノカルボン酸としては、アミノ酢酸、 α -アミノプロピオン酸、 β -アミノプロピオン酸、 α -アミノアクリル酸、 α -アミノ酪酸、 β -アミノ酪酸、 γ -アミノ酪酸、 α -アミノ- α -メチル酪酸、 γ -アミノ- α -メチレン酪酸、 α -アミノイソ酪酸、 β -アミノイソ酪酸、 α -アミノ- n -吉草酸、 δ -アミノ- n -吉草酸、 β -アミノクロトン酸、 α -アミノ- β -メチル吉草酸、 α -アミノイソ吉草酸、2-アミノ-4-ベンテノイック酸、 α -アミノ- n -カブロン酸、6-アミノカブロン酸、 α -アミノイソカブロン酸、7-アミノヘプタン酸、 α -アミノ- n -カブリル酸、8-アミノカブリル酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、2-アミノアジピン酸、アルギニン、アスパラギン、アスパラギン酸、シスチン、グルタミン酸、グルタミン、オルニチン、クレアチン、S-(カルボキシメチル)シスチン、アミノマロン酸等が例示される。

【0044】脂環族ポリアミノカルボン酸としては、1-アミノシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノシクロヘキサンカルボン酸、3-アミノシクロヘキサンカルボン酸、4-アミノシクロヘキサンカルボン酸、 p -アミノメチルシクロヘキサンカルボン酸、2-アミノ-2-ノルボルナンカルボン酸、3, 5-ジアミノシクロヘキサンカルボン酸、1-アミノ-1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等が例示される。

【0045】芳香族ポリアミノカルボン酸としては、 α -アミノフェニル酢酸、 α -アミノ- β -フェニルプロピオン酸、2-アミノ-2-フェニルプロピオン酸、3-アミノ-3-フェニルプロピオン酸、 α -アミノ桂皮酸、2-アミノ-4-フェニル酪酸、4-アミノ-3-フェニル酪酸、アントラニル酸、 m -アミノ安息香酸、 p -アミノ安息香酸、2-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-6-メチル安息香酸、3-アミノ-4-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メチル安息香酸、4-アミノ-2-メチル安息香酸、4-アミノ-3-メチル安息香酸、2-アミノ-3-メトキシ安息香酸、3-アミノ-4-メトキシ安息香酸、4-アミノ-2-メトキシ安息香酸、4-アミノ-3-メトキシ安息香酸、2-アミノ-4-メトキシ

ノ-1-ナフト工酸、6-アミノ-1-ナフト工酸、7-アミノ-1-ナフト工酸、8-アミノ-1-ナフト工酸、1-アミノ-2-ナフト工酸、3-アミノ-2-ナフト工酸、4-アミノ-2-ナフト工酸、5-アミノ-2-ナフト工酸、6-アミノ-2-ナフト工酸、7-アミノ-2-ナフト工酸、8-アミノ-2-ナフト工酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシフェニルメタン等が例示される。

【0046】一般式(3)で示されるアミド系化合物の原料であるモノアミンは一般式(1)で示されるアミド系化合物の原料であるモノアミンと同一であり、同じくモノカルボン酸は一般式(2)で示されるアミド系化合物の原料であるモノカルボン酸と同一である。

【0047】一般式(3)で表されるアミド系化合物のうち、より効果の高い化合物として、N-ベンゾイルグルタミン酸ジアリド、3, 5-ビス(N-シクロヘキシカルボニルアミノ)安息香酸シクロヘキシルアミド等が例示される。

【0048】本発明で用いられるポリエチレン系樹脂とは、エチレンを構成成分としてなる重合体であって、エチレン単独重合体、エチレンと他の α -オレフィン類、例えばブテン-1、ベンテン-1、4-メチルベンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等や酢酸ビニル等との共重合体等が例示される。

【0049】ポリエチレン成分の密度、メルトフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS K 7210-1976)は、その適用する成形方法、用途により適宜選択され、通常、密度は0.91~0.97 g/cm³程度、好ましくは0.91~0.94 g/cm³程度であり、MFRは0.1~2.00 g/10分程度、好ましくは0.5~1.00 g/10分程度である。

【0050】本発明に係るアミド系化合物の配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択することができるが、通常、ポリエチレン系樹脂100重量部に対し0.001~5重量部程度、より好ましくは0.01~2重量部程度である。0.001重量部未満の場合には、所定の改質効果が得られにくく、5重量部を越えて配合した場合には配合量に見合うだけの改質効果が期待できず、実際的でないばかりか、不経済であつて、いずれの場合も好ましくない。

【0051】本発明に係る樹脂組成物には、必要に応じて酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等)、熱安定剤、光安定剤(ヒンダードアミン系化合物等)、帶電防止剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、滑剤、有機・無機の顔料、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等)、発泡剤、エラストマー、加工助剤、造核剤等を本発明の効果を損なわない範囲で添加することがで

(10)

特開平6-234890

17

きる。

【0052】かくして得られるポリエチレン組成物は、成形性に優れ、強靭で、透明性に優れる。

【0053】本発明のポリエチレン組成物は、所定の成分を従来公知の混合装置（ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、バンバリミキサー等）を用いて混合した後、一軸或いは二軸の押出機等で溶融混練して製造され、得られた樹脂組成物は、各種容器、食器、台所用品、玩具、日用雑貨品、コンテナ、工業部品、自動車部品等の射出成形品、食料品、化粧品、化学薬品等の容器、灯油缶等の中空成形品、フィルム、ラミネート、シート、電線被覆等の絶縁材料、パイプ、延伸テープ、モノフィラメント等の樹脂材料として好適であり、その目的とする製品に応じて射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形等の各種方法によって成形される。

【0054】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、実施例における結晶化温度は下記の方法に従って測定した。

18

【0055】樹脂組成物の調製：所定のポリエチレン100重量部に所定量のアミド系化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、20mmφの一軸押出機でペレット化する。

【0056】結晶化温度の測定：上記で得られたペレットをプレス成形機で厚さ0.5mmのシートに成形し、そのシートの結晶化温度をJIS K 7121に準じて測定する。

【0057】実施例1～39

10 低圧法低密度ポリエチレン（密度=0.926g/cm³、MFR=20g/10分、以下「樹脂1」という。）100重量部に所定のアミド系化合物を0.2重量部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【0058】比較例1

樹脂1自体の結晶化温度を測定した。得られた結果を第1表に示す。

【表1】

第 1 表

	アミド系化合物	結晶化温度 (°C)
実施例 1	アジピン酸ジシクロヘキシルアミド	115
実施例 2	アジピン酸ビス(2, 6-ジメチルアニリド)	115
実施例 3	アジピン酸ビス(2, 6-ジエチルアニリド)	114
実施例 4	アジピン酸ビス(2, 6-ジクロロアニリド)	112
実施例 5	アジピン酸ビス(1-ナフチルアミド)	115
実施例 6	スペリン酸ビス(2, 4, 6-トリメチルアニリド)	115
実施例 7	1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	114
実施例 8	1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ビス(2, 6-ジメチルアニリド)	114
実施例 9	p-フェニレンジ酢酸ビス(2, 4, 6-トリメチルアニリド)	114
実施例 10	テレフル酸ジシクロベンチルアミド	113
実施例 11	テレフル酸ビス(n-オブチルアミド)	113
実施例 12	2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	113
実施例 13	4, 4'-ビフェニルジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド	112
実施例 14	4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ビス(n-オクチルアミド)	115
実施例 15	BTCテトラシクロベンチルアミド	116
実施例 16	BTCテトラシクロヘキシルアミド	118
実施例 17	BTCテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	116
実施例 18	SMSSDテトラシクロヘキシルアミド	116
実施例 19	SMSSDテトラ(シクロヘキシルメチルアミド)	114
実施例 20	SMSSDテラベンジルアミド	114
実施例 21	TDAテトラシクロヘキシルアミド	117
実施例 22	TDAテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	116

(11)

特開平6-234890

20

〔表2〕

第 1 表(続き)

アミド系化合物	結晶化温度 (°C)	
	21	22
実施例23 TDAテトラ(2-メチルアニリド)	113	
実施例24 ピロメリット酸テトラシクロヘキシルアミド	114	
実施例25 トリメシン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	113	
実施例26 トリメシン酸トリ(tert-ブチルアミド)	113	
実施例27 N,N'-ビス(2-ヘプタノイル)-1,4-ジアミノシクロヘキサン	113	
実施例28 N,N'-ビス(4-メチルベンソイル)-1,4-ジアミノシクロヘキサン	114	
実施例29 N,N'-ジシクロヘキシルカルボニル-1,4-ジアミノシクロヘキサン	111	
実施例30 N,N'-ビス(2-ヘプタノイル)-P-フェニレンジアミン	111	
実施例31 N,N'-ジシクロヘキシルカルボニル-P-フェニレンジアミン	113	
実施例32 N,N'-ジベンゾイル-P-フェニレンジアミン	111	
実施例33 N,N'-ビス(2-ヘプタノイル)-1,5-ジアミノナフタレン	112	
実施例34 N,N'-ジベンゾイル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン	114	
実施例35 N,N'-ジベンゾイル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	112	
実施例36 6-(N-ベンゾイルアミノ)カプロン酸アミニド	110	
実施例37 P-(N-シクロヘキシルカルボニルアミニノ)安息香酸シクロヘキシルアミド	110	
実施例38 N-ベンゾイルグリミン酸ジアミニド	113	
実施例39 3,5-ビス(N-シクロヘキシルカルボニルアミニノ)安息香酸シクロヘキシルアミド	114	
比較例-1		104

(12)

特開平6-234890

【0059】実施例40~45

高圧法低密度ポリエチレン(密度=0.918 g/cm³) 40m³、MFR=2.2 g/10分、以下「樹脂2」という。) 100重量部に第2表に示すアミド系化合物0.

2重量部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度を測定した。得られた結果を第2表に示す。

【0060】比較例2

樹脂2自体の結晶化温度を測定した。得られた結果を第2表に示す。

【表3】

第2表

	アミド系化合物	結晶化温度 (°C)
実施例4.0	アジピン酸ビス(1-ナフチルアミド)	90
実施例4.1	BTCテトラシクロヘキシルアミド	93
実施例4.2	BTCテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	94
実施例4.3	SMSDテトラシクロヘキシルアミド	93
実施例4.4	TDAテトラシクロヘキシルアミド	95
実施例4.5	TDAテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	93
比較例-2		87

【0061】実施例4.6～5.1
高密度ポリエチレン(密度=0.967 g/cm³, MF
R=6.7 g/10分、以下「樹脂3」という。)1.0
0重量部に第3表に示すアミド系化合物0.2重量部を
添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度を測定した。
得られた結果を第3表に示す。

【0062】比較例3

(13)

特開平6-234890

24

樹脂3自体の結晶化温度を測定した。得られた結果を第3表に示す。

【表4】

10

20

30

第3表

	アミド系化合物	結晶化温度 (°C)
実施例4.6	アジピン酸ビス(1-ナフチルアミド)	116
実施例4.7	1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド	113
実施例4.8	1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	113
実施例4.9	SMSDテトラシクロヘキシルアミド	114
実施例5.0	TDAテトラシクロヘキシルアミド	113
実施例5.1	TDAテトラ(2-メチルシクロヘキシルアミド)	115
比較例-3		112

40 【0063】

【発明の効果】本発明に係るアミド系化合物を配合することにより、結晶性が大幅に改善されたポリエチレン系樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 溝口 和昭
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 定光 清
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(14)

特開平6-234890

(72)発明者 吉村 雅史
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内

(72)発明者 北川 宏
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地 新
日本理化株式会社内